

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на тема:

**“ Синтез и характеризирание на наноразмерни оксидни материали и композити с приложение в електрониката и катализа ”**

представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. «Химически науки» (Химия на твърдото тяло)

Докторант: Цветомила Иванова Лазарова-Кюлева

Научен ръководител: проф. д-р Даниела Ковачева

Рецензент: проф. д-р Рени Стоилова Йорданова

### **1. Кратки биографични данни на кандидата**

Докторантката Цветомила Лазарова – Кюлева е родена в гр. Враца. Висшето си образование завършва през 2008г., в Химикотехнологичен и металургичен университет, гр. София. През 2007 год. постъпва на работа в ИОНХ-БАН в лаборатория “Кристалохимия на композитните материали, като химик, а от 2014 год. е зачислена като задочен докторант в същия институт по професионално направление 4.2. «Химически науки» и специалност 01.05.18 «Химия на твърдото тяло“.

### **2. Описание на представените материали**

Дисертационният труд е оформен в 3 глави, съдържа 112 страници, 36 фигури и 15 таблици. Получените експериментални резултати са обобщени в 5 научни статии, 4 от тях са публикувани в списания с импакт фактор: Applied Surface Science, Journal of Alloys and Compounds, Bulgarian Chemical Communication и една публикация в сборник от материали от конференции: Nanoscience and Nanotechnology. Така по наукометрични показатели дисертационният труд отговаря на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България и Правилника на БАН и ИОНХ. В група от показатели Г, *Научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация*, докторантката надвишава изисквания минимум от 30 т. определен от квантилите на списанията в които докторантката е публикувала.

Резултатите от дисертацията са докладвани на 13 национални и международни научни форуми, като на 8 от тях докторантката се е представила с устен доклад. Върху една от публикациите вече са забелязани 23 цитата.

### **3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата**

Дисертационният труд е разработен във важна и перспективна област на неорганичното материалознание – нанотехнологията и наноматериалите, притежаващи специфични физикохимични свойства и намиращи приложение в различни области: в медицината, в хранителната промишленост, в електрониката и катализа, в космическите технологии, намират приложение като оптични и магнитни материали, суперкондензатори, сензори и т. н. В този смисъл дисертацията е актуална и има връзка със съвременните тенденции за разработване на нови високотехнологични материали.

Докторантката е направила обширен и добре структуриран литературен обзор, в който е посочена съществуващата класификация на наноразмерните материали въз основа на състава и въз основа на произхода им. Описани са някои от специфичните свойства - магнитни, оптични, електронни и приложения на наноразмерните материали.

Литературният обзор, показва една добра осведоменост на Цветомила Лазарова относно феромагнитните материали. Особено внимание е отделено на техните кристални структури. Подробно са разгледани кубичните ферити с гранатов и шпинелен тип структура, както и хексагоналната слоеста структура с участието на Ba и Sr. Направеният анализ на кристалните структури показва, че докторантката е придобила задълбочени теоретични познания в областта на кристалографията на феромагнитните оксиди.

Добре известно е, че първата и най-важна стъпка за получаване на нови материали е изборът на подходящ метод за синтез, който влияе върху структурните характеристики на материалите, а от там и върху техните свойства. В края на литературния обзор са систематизирани различните подходи за синтез на наноразмерни феритни материали. Описани са основните принципи и са посочени предимствата и недостатъците на твърдофазния синтез, метода на утаяване при хидротермални условия, механохимичен синтез, зол-гелна технология, съутаяване от разтвори, сонохимичен синтез, синтез чрез изгаряне от разтвор.

Въз основа на направения литературен преглед като обект за изследване са избрани шпинелни ферити, като переспективни материали за приложение в електрониката и катализа. Основната цел е получаване на материали с наноразмерни частици, като за тази цел подходящо е бил избран методът на горене от разтвор, който се отличава с простота на изпълнение, ниски енергийни разходи, висока производителност, чистота и хомогенност на получените образци. Докторантката и нейният ръководител насочват усилията си към установяване на връзката между вида на използваните горива,

параметрите на синтеза, структурните и морфологични особености на получените образци и техните каталитични и магнитни свойства.

Осъществени са добре планирани изследвания за постигане на поставените задачи. Получени са  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ферит като са използвани нитрати и различни горива: захароза, урея, глицин и глицерол взети в различни комбинации.

Високо оценено трябва да бъде прилагането на широк набор от взаимно допълващи се методи за анализ: прахова рентгенова дифракция за идентифициране на получените фази в зависимост от температурите на нагряване и използваните горива, тяхното структурно охарактеризиране и определяне размера на кристалитите; с помощта на диференциално термичен анализ са установени температурите при които протича горенето в зависимост от използваните горива; морфологията и разпределението на частиците по размер са определени с електронно микроскопски наблюдения; подходящо е приложена и Мьосбауеровата спектроскопия за охарактеризиране на желязо съдържащи образци, с помощта на която е получена информация за разпределението на катионите в тетраедрични и октаедрични позиции в зависимост от използваните горива и температурите на нагряване; с помощта на РФС е получена информация за състава на повърхността на образците и окислителното състояние на йоните. Изучени са магнитните свойства на образците и са проведени каталитични тестове относно реакцията на пълно окисление на различни въглеводороди.

#### **4. Основни научни и научно-приложни приноси**

Дисертационният труд съдържа достатъчно по обем оригинален експериментален материал, който е обработен професионално с използването на подходящи физични методи за анализ. Личният принос на докторантката не буди съмнение.

Проведените изследвания стриктно следват поставените цели. Всички резултати са прецизно анализирани въз основа на което са направени важни заключения относно влиянието на вида на горивото при получаване на монофазен продукт, влиянието на вида на горивото върху структурните параметри и морфологията, магнитните и каталитични свойства на получените образци. Така основният принос на дисертационния труд може да бъде формулиран като: установяване на зависимостта на структурните и морфологични характеристики на синтезираните ферити, а от там и на каталитичните им свойства от използваните горива и съотношението между тях.

В този смисъл проведените изследвания представляват интерес както от фундаментална, така и от практична гледна точка.

Основните резултати от проведените изследвания могат да се обобщят както следва:

При използване на азот съдържащите горива се формират частици от  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  с по-големи размери, по-висока склонност към агрегиране и по-висока степен на катионно подреждане. Образци от  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  с малък размер на частиците се характеризират със суперпарамагнитни свойства, докато феромагнитно поведение показват частици с по-големи размери.

Проследени са възможностите за синтез на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  при нагряване на въздух и в аргон и е установена решаващата роля на въглехидратните горива за получаване на монофазен продукт. Полученият шпинел е стабилен до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , като над тази температура протича разлагане до хематит и биксбит.

Установено е, че наноразмерни образци от  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  с различен размер на кристалитите и различни структурни характеристики могат да бъдат получени чрез промяна в съотношението на горивата глицин-глицерол.

Образци получени при ниско съдържание на глицин (до 50%) се характеризират с по-малък размер на частиците, високи специфични повърхности, по-добри окислителни свойства от тези на образци получени с горивна смес с високо съдържание на глицин (75%).

Повишеното съдържание на глицин (75%) в горивната смес предизвиква протичане на силно екзотермични реакции. Направено е предположение за реализиране на високи локални температури, което е вероятната причина синтезираните образци да се характеризират с различни свойства.

Получени са композитни материали, съдържащи наночастици от  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  в аморфна силициева матрица, както и в полимерна матрица от карбоксиметил целулоза.

Дисертационният труд съдържа достатъчно по обем оригинален експериментален материал, който е обработен професионално с използването на съвременни методи за анализ. Научните приноси се отнасят към обогатяване на научните знания за структурата, свойства и условията на синтез на шпинелни ферити.

Текстът в дисертацията е стегнат, ясен и аналитичен и се чете с лекота. Докторантката е усвоила един препаративен метод на синтез - методът на горене от разтвор, придобила е теоретични познания върху редица физични методи за анализ.

Казаното до тук ми дава основание да считам, че образователната част от програмата на дисертацията е изпълнена и са направени изводи, важни в областта на неорганичното материалознание.

## 5. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата

Бих искала да попитам докторантката:

Установявате, че при използване на горивна смес с най-високо съдържание на глицин се формират частици от  $MnFe_2O_4$  с големи размери. Предполагате, че протичането на силно екзотермична реакция е вероятната причина за това. Какви са основанията ви за направеното предположение?

## 6. Лични впечатления за кандидата

Познавам Цветомила Лазарова-Кюлева и впечатления ми от нея и нейната работата са много добри. Тя е отговорна и прецизна при изпълнение на поставените задачи, коректна във взаимоотношенията с колегите си.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считам, че по актуалност, обем на изследванията и постигнатите резултати, както и публикационна дейност, дисертационният труд отговаря на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за приложението му и допълнителните изисквания на ИОНХ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности. Всичко това ми дава основание с увереност да предложа на Научното жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен „доктор” на Цветомила Лазарова-Кюлева.

Дата 15.01.2020 год.

Рецензент.....

/проф. д-р Рени Йорданова/